



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 61 386 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 08 G 18/79
C 08 G 18/10
C 09 D 5/12
C 09 D 175/08

⑲ Aktenzeichen: 101 61 386.5
⑳ Anmeldetag: 14. 12. 2001
㉓ Offenlegungstag: 18. 6. 2003

DE 101 61 386 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Hofacker, Steffen, Dr., 51375 Leverkusen, DE;
Gertzmann, Rolf, Dr., 51377 Leverkusen, DE; Fleck,
Olaf, Dr., 51467 Bergisch Gladbach, DE; Ruttmann,
Gerhard, 51399 Burscheid, DE; Brümmer, Hanno,
Dr., 40237 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Monomerenarme NCO-haltige Prepolymere auf der Basis von Isophorondiisocyanat
- ⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft monomerenarme NCO-haltige Prepolymere auf Basis von Isophorondiisocyanat (IDPDI) und Polypropylenoxidglykolen, ein Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung.

DE 101 61 386 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft monomerenarme NCO-haltige Prepolymere auf Basis von Isophorondiisocyanat (IPDI) und Polypropylenoxidglykolen, ein Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung.

[0002] Aliphatische und cycloaliphatische Diisocyanate werden aufgrund ihrer guten Licht- und Witterungsbeständigkeit in hochwertigen Polyurethanbeschichtungen, Dichtstoffen und Vergussmassen eingesetzt (vgl. z. B. Wagner Sarx, Lackkunstharze, 5. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 1971, Seite 153 bis 173). Im Zusammenhang mit der stärkeren Beachtung der Umwelthygiene sind besonders lösemittelfreie Systeme interessant geworden. Eine Möglichkeit der Herstellung von solchen Systemen ist z. B. die Verwendung von NCO-haltigen Prepolymeren (NCO-Prepolymere). NCO-Prepolymere und daraus resultierende Bindemittel sind in großer Fülle bekannt (z. B. EP-A 0 497 131 oder EP-A 1 138 707).

[0003] NCO-Prepolymere des Standes der Technik werden durch Umsetzung von höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen wie z. B. Polyether- oder Polyester-Polyolen mit überschüssigen Mengen Di- oder Polyisocyanat hergestellt. Dabei ist es von Vorteil, wenn die Isocyanatgruppen unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen. Durch diese Eigenschaft wird der unerwünschte Monomeregehalt durch diese sogenannte Selektivität zurückgedrängt. Die Produkte weisen zudem niedrige Viskositäten und bessere technische Verarbeitbarkeit auf.

[0004] Isophorondiisocyanat (3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat, IPDI) besitzt zwei solche unterschiedlich (selektiv) reaktive Isocyanatgruppen. Jedoch gelingt es nicht ohne weiteres, den Restmonomeregehalt eines damit hergestellten Prepolymers unterhalb von 2,0 Gew.-% abzusenken (z. B. EP-A 0 497 131 Beispiel 2 oder EP-A 1 138 707 Vergleichsbeispiel). Hierzu ist es in der Regel notwendig einen sich anschließenden und technisch aufwendigen Desüllationsschritt (Dünnschichtprozess) anzuschließen um monomere Bestandteile, z. B. IPDI, abzutrennen.

[0005] Als weitere Möglichkeit beschreibt die DD-A 151 466, bei der zur Herstellung von monomerenarmen Prepolymeren durch Umsetzung von Di- oder Polyisocyanaten mit Polyalkoholen hydroxyfunktionelle metallorganische Katalysatoren einzusetzen. Allerdings gelingt die Herstellung solcher monomerenarmen Prepolymeren nur unter Verwendung von Lösemitteln, welche teilweise im Prepolymeren verbleiben. Aus arbeitshygienischen Gesichtspunkten vor allem bei späterem Einsatz dieser Prepolymere in Lacken für Beschichtungen in schlecht belüfteten Räumen ist das nachteilig. Zudem wird ein niedriger Restmonomeregehalt an Diisocyanat gemäß der DD-A 151 466 nur durch den Einsatz von hohen Gehalten an hydroxyfunktionellen metallorganischen Katalysatoren erreicht. Das bedeutet aber, dass maßgebliche Anteile an Isocyanat mit der Hydroxyfunktion des Katalysators abreagieren und nicht zum weiteren Polymeraufbau zur Verfügung stehen. Durch diese Kettenabrecherfunktion des Katalysators werden z. B. auch mechanische Eigenschaften, der aus den Prepolymeren zu formulierenden Lacken, nachteilig beeinflusst.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, lösemittelfreie NCO-haltigen Prepolymere auf Basis von IPDI und Polyhydroxylverbindungen mit einem Restmonomeregehalt an IPDI < 2,0 Gew.-% bereitzustellen, die ohne ein Destillationsverfahren zwecks Entfernung der Monomere direkt einsetzbar sein sollten und die genannten Nachteile nicht aufweisen.

[0007] Überraschender Weise wurde nun gefunden, dass

die gestellte Aufgabe durch den Einsatz von Impact-Polyethern, Polypropylenoxidglykolen, die nach dem Impact-Verfahren hergestellt sind, (z. B. US-A 3 278 459, WO 97/29 146 oder EP-A 0 573 206) gelöst werden konnte.

5 Der Monomeregehalt ist, ohne jeden aufwendigen Desüllationsschritt, kleiner als 2,0 Gew.-% und damit niedriger als bei Einsatz von konventionellen, nach dem KOH-Verfahren hergestellten Polypropylenoxidglykolen.

[0008] Gegenstand der Erfindung sind demnach lösemittelfreie, monomerenarme NCO-haltige Prepolymere auf Basis von 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (IPDI) und Impact-Polyethern, mit einem Gehalt an Restmonomeren an IPDI von kleiner 2,0 Gew.-%, einem NCO-Gehalt von 2,0 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 3,0 bis 4,5 Gew.-% und besonders bevorzugt 3,5 bis 4,2 Gew.-% und einer Viskosität von 5000 bis 20000 mPas, bevorzugt 8000 bis 15000 mPas und besonders bevorzugt 9000 bis 13000 mPas bei 23°C erhältlich durch Umsetzung von 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat und mindestens einem Impact-Polyether mit einer OH-Funktionalität von 1,80 bis 2,00, bevorzugt 1,90 bis 2,00 und besonders bevorzugt 1,98 bis 2,00, einem NCO/OH-Verhältnis von 2,2 bis 1,5, bevorzugt von 2,0 bis 1,7 und besonders bevorzugt von 1,98 bis 1,80 in Gegenwart mindestens eines Katalysators bei 20 bis 100°C.

[0009] Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung von lösemittelfreien, monomerenarmen NCO-haltigen Prepolymeren auf Basis von 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (IPDI) und Impact-Polyethern mit einem Gehalt an Restmonomeren an IPDI von kleiner 2,0 Gew.-%, einem NCO-Gehalt von 2,0 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 3,0 bis 4,5 Gew.-% und besonders bevorzugt 3,5 bis 4,2 Gew.-% und einer Viskosität von 5000 bis 20000 mPas, bevorzugt 8000 bis 15000 mPas und besonders bevorzugt 9000 bis 13000 mPas bei 23°C erhältlich durch Umsetzung von 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat und mindestens einem Impact-Polyether mit einer OH-Funktionalität von 1,80 bis 2,00, bevorzugt 1,90 bis 2,00 und besonders bevorzugt 1,98 bis 2,00, einem NCO/OH-Verhältnis von 2,2 bis 1,5, bevorzugt von 2,0 bis 1,7 und besonders bevorzugt von 1,98 bis 1,80 in Gegenwart mindestens eines Katalysators bei 20 bis 100°C.

[0010] Gegenstand der Erfindung ist darüber hinaus auch die Verwendung der erfindungsgemäßen lösemittelfreien, monomerenarmen NCO-haltigen Prepolymeren als Bindemittel und/oder Bindemittelkomponente in Polyurethanbeschichtungsmitteln, -dichtmassen, -klebstoffen und/oder -vergussmassen.

50 [0011] Für die Herstellung der erfindungsgemäßen lösemittelfreien, monomerenarmen NCO-haltigen Prepolymeren wird IPDI zusammen mit einem Katalysator vorgelegt und bei einer Temperatur zwischen 20°C und 100°C mindestens ein Impact-Polyether dazugegeben. Das NCO/OH-Verhältnis liegt dabei zwischen 2,2 und 1,5, bevorzugt zwischen 2,0 und 1,7 und ganz besonders bevorzugt zwischen 1,98 und 1,80. Der Restmonomeregehalt an IPDI des erfindungsgemäßen Prepolymers ist kleiner als 2,00 Gew.-% und bevorzugt kleiner 1,95 Gew.-%.

60 [0012] Die nach dem Impact-Verfahren hergestellten Polypropylenoxidglykole (Impact-Polyether) zeichnen sich dadurch aus, dass sie aufgrund der Verwendung eines Doppelmetallcyanid-Katalysators (DMC-Katalysator) anstatt des konventionellen Kaliumhydroxids auf Basis von Propylenoxid hergestellt wurden und dadurch eine größere OH-Funktionalität und geringere Monoalanteile aufweisen als jene, die mittels Kaliumhydroxid als Katalysator auf konventionelle Weise hergestellt wurden (vgl. z. B. US-

A 3 278 459, US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, WO 97/29 146 oder US-A 3 941 849).

[0013] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen lösemittelfreien, monomerenarmen NCO-haltigen Prepolymere werden bevorzugt solche Impact-Polyether eingesetzt, deren mittlere OH-Funktionalität zwischen 1,98 und 2,00 liegt und ein mittleres Molekulargewicht zwischen 500 bis 5000 g/mol aufweisen.

[0014] Diese Polyetherpolyole, sogenannte Impact-Polyether, wurden durch Polymerisation von Propylenoxid mit Hilfe eines DMC-Katalysators wie z. B. Zinkhexacyanocobaltat bei z. B. 130°C nach einem in der WO 97/29 146 (Beispiele 1 bis 5) beschriebenen Prozess mit kontinuierlicher Starterdosierung hergestellt. Als kontinuierliche Starter eignen sich beispielsweise Wasser, oder niedermolekulare Polyole mit einem Molekulargewicht von weniger als 300 g/mol wie z. B. Glycerin, Propylenglycol, Dipropylenglycol, Ethylenglycol, Trimethylolpropan, Sorbitol, etc.

[0015] Als Katalysatoren für die Umsetzung von IPDI und den Impact-Polyethern können handelsübliche Organometallverbindungen der Elemente Aluminium, Zinn, Zink, Titan, Mangan, Eisen, Bismut oder auch Zirkonium wie z. B. Dibutylzinnlaurat, Zinkoctoat, Titanetraisisopropylat verwendet werden. Darüber hinaus eignen sich aber auch tertiäre Amine wie z. B. 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]-octan.

Beispiele

Vorbemerkung

[0016] Um eine Vergleichbarkeit der resultierenden Kennzahlen zu gewährleisten, wurden die eingesetzten Rohstoffmengen anhand der jeweiligen zuvor bestimmten Äquivalentgewichte angepasst.

[0017] Die in den nachfolgenden Beispielen verwendeten Impact-Polyether wurden beispielsweise in einem Polymerisationsprozess durch Umsetzung von Propylenoxid mit Hilfe eines DMC-Katalysators bei 130°C nach einem in WO 97/29 146 Beispiel 3–5 beschriebenen Prozess mit kontinuierlicher Starterdosierung hergestellt.

[0018] Arcol® PPG 2000 als Polypropylenoxidglykol mit einem Molekulargewicht von 2000 g/mol ist somit beispielsweise wie folgt herstellbar:

30 mg Zinkhexacyanocobaltat/tert.-Butylalkohol Komplex, welcher nach Beispiel 8-1 aus EP-A 0 743 093 hergestellt werden kann, wird in 200 ml Toluol in einem Stahlreaktorgefäß suspendiert. 20 g Propylenoxid, welches 1,9 Gew.-% Propylenglycol enthält wird in den Reaktor zugegeben und auf 130°C zur Aktivierung des Katalysators erhitzt. Nach Abfall des Innendrucks im Reaktor, werden 300 g Propylenoxid mit einem Gehalt von 3,8 Gew.-% an Propylenglycol kontinuierlich bei 130°C über 2,5 Stunden zudosiert. Der kontinuierliche Starter ist hier Propylenglycol. Das erhaltene Polyetherpolyol besitzt eine Hydroxylzahl von 56,2 mg KOH/g und ein Molekulargewicht von 2000 g/mol.

[0019] An Analogie zur beispielhaften Herstellung von Arcol® PPG 2000 ist beispielsweise auch Arcol® PPG 1000 als Polypropylenoxidglykol mit einem Molekulargewicht von 1000 g/mol zugänglich.

Verwendung von Impact Polyethern

Beispiel 1

[0020] 222,03 g (Äquivalentgewicht = 111,44 g/val) 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Desmodur® I, Handelsprodukt Bayer AG, Leverkusen) wurden mit 0,10 g Benzoylchlorid unter Inertgas (Stick-

stoff) vorgelegt, verrührt und anschließend mit 1,00 g Dibutylzinnlaurat versetzt. Nach Aufheizen auf 45°C wurden 549,89 g (Äquivalentgewicht = 1003,58 g/val) Arcol® PPG 2000 (Polypropylenoxidglykol, $M_w = 2000$ g/mol, Handelsprodukt, Bayer AG, Leverkusen) zudosiert. Nach Erreichen des theoretischen NCO-Gehaltes von 7,9 Gew.-% wurden weitere 249,28 g (Äquivalentgewicht = 500,45 g/val) Arcol® PPG 1000 (Polypropylenoxidglykol, $M_w = 1000$ g/mol, Handelsprodukt, Bayer AG, Leverkusen) zudosiert. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionsmischung bis zur Erreichung eines NCO-Gehaltes von 3,9 Gew.-% auf 60°C erhitzt. Danach kühlte man auf Raumtemperatur ab.

[0021] Das erfindungsgemäße Prepolymer besitzt eine Viskosität von 10800 mPas (23°C, Plattenviskosimeter), einen NCO-Gehalt von 3,9 Gew.-% und einen Monomergehalt an IPDI von 1,80 Gew.-% (gaschromatographische Bestimmung).

Beispiel 2

[0022] 227,82 g (Äquivalentgewicht = 111,44 g/val) 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Desmodur I, Handelsprodukt Bayer AG, Leverkusen) wurden mit 0,10 g Dibutylzinnlaurat unter Inertgas (Stickstoff) vorgelegt und verrührt. Nach Aufheizen auf 55°C wurden 538,59 g (Äquivalentgewicht = 1003,58 g/val) Arcol® PPG 2000 (Polypropylenoxidglykol, $M_w = 2000$ g/mol, Handelsprodukt, Bayer AG, Leverkusen) zudosiert. Nach Erreichen des theoretischen NCO-Gehaltes von 8,3 Gew.-% wurden weitere 255,78 g (Äquivalentgewicht = 500,45 g/val) Arcol® PPG 1000 (Polypropylenoxidglykol, $M_w = 1000$ g/mol, Handelsprodukt, Bayer AG, Leverkusen) zudosiert. Nach dem Erreichen eines NCO-Gehaltes von 3,9 Gew.-%, wurden 0,1 g Benzoylchlorid zugesetzt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0023] Das erfindungsgemäße Prepolymer besitzt eine Viskosität von 11300 mPas (23°C, Plattenviskosimeter), einen NCO-Gehalt von 3,9 Gew.-% und einen Monomergehalt an IPDI von 1,90 Gew.-% (gaschromatographische Bestimmung).

Verwendung von konventionellen Polyethern

Vergleichsbeispiel 1

[0024] 224,36 g (Äquivalentgewicht = 111,58 g/val) 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Desmodur® I, Handelsprodukt Bayer AG, Leverkusen) wurden mit 0,10 g Benzoylchlorid unter Inertgas (Stickstoff) vorgelegt, verrührt und anschließend mit 1,00 g Dibutylzinnlaurat versetzt. Nach Aufheizen auf 45°C werden 546,15 g (Äquivalentgewicht = 987,68 g/val) Desmophen® 3600Z (Polypropylenoxidglykol, $M_w = 2000$ g/mol, Handelsprodukt, Bayer AG, Leverkusen) zudosiert. Nach Erreichen des theoretischen NCO-Gehaltes von 7,9 Gew.-% werden weitere 250,68 g (Äquivalentgewicht = 498,67 g/val) Desmophen® 1600U (Polypropylenoxidglykol, $M_w = 1000$ g/mol, Handelsprodukt, Bayer AG, Leverkusen) zudosiert. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionsmischung bis zur Erreichung eines NCO-Gehaltes von 3,9 Gew.-% auf 60°C erhitzt. Danach kühlte man auf Raumtemperatur ab.

[0025] Das Prepolymer besitzt eine Viskosität von 9200 mPas (23°C, Plattenviskosimeter), einen NCO-Gehalt von 3,9 Gew.-% und einen Monomergehalt an IPDI von 2,15 Gew.-% (gaschromatographische Bestimmung).

Vergleichsbeispiel 2

[0026] 230,00 g (Äquivalentgewicht = 111,44 g/val) 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Desmodur I, Handelsprodukt Bayer AG, Leverkusen) wurden mit 0,10 g Dibutylzinnlaurat unter Inertgas (Stickstoff) vorgelegt und verrührt. Nach Aufheizen auf 55°C wurden 535,12 g (Äquivalentgewicht = 987,68 g/val) Desmophen® 3600Z (Polypropylenoxidglykol, $M_w = 2000$ g/mol, Handelsprodukt, Bayer AG, Leverkusen) zudosiert. Nach Erreichen des theoretischen NCO-Gehaltes von 8,4 Gew.-% wurden weitere 257,08 g (Äquivalentgewicht = 498,22 g/val) Desmophen® 1600U (Polypropylenoxidglykol, $M_w = 1000$ g/mol, Handelsprodukt, Bayer AG, Leverkusen) zudosiert. Nach dem Erreichen eines NCO-Gehaltes von 3,9 Gew.-% wurden 0,1 g Benzoylchlorid zugesetzt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0027] Das Prepolymer besitzt eine Viskosität von 9200 mPas (23°C), einen NCO-Gehalt von 3,9 Gew.-% und einen Monomerengehalt an IPDI von 2,07 Gew.-% (gaschromatographische Bestimmung).

Patentansprüche

1. Monomerenarme, lösemittelfreie NCO-haltige Prepolymere auf Basis von 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (IPDI) und Impact-Polyethern, mit einem Gehalt an Restmonomeren an IPDI von kleiner 2,00 Gew.-% erhältlich durch Umsetzung von 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat mit mindestens einem Impact-Polyether einer Funktionalität von 1,80–2,00, einem NCO/OH-Verhältnis von 2,2 bis 1,5 und einer Viskosität von 5000 bis 20000 mPas bei 23°C in Gegenwart mindestens eines Katalysators bei 20 bis 100°C.
2. Monomerenarme, lösemittelfreie NCO-haltige Prepolymere nach Anspruch 1, mit einem NCO/OH-Verhältnis von 1,98 bis 1,80.
3. Monomerenarme, lösemittelfreie NCO-haltige Prepolymere nach Anspruch 1 oder 2, mit einer Viskosität von 9000 bis 13000 mPas bei 23°C.
4. Monomerenarme, lösemittelfreie NCO-haltige Prepolymere nach Anspruch 1, 2 oder 3, mit einem Restmonomerengehalt von kleiner gleich 1,95 Gew.-%.
5. Monomerenarme, lösemittelfreie NCO-haltige Prepolymer nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass Polypropylenoxidglykole mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 5000 g/mol und einer Hydroxylfunktionalität von 1,80 bis 2,00 verwendet werden.
6. Monomerenarme, lösemittelfreie NCO-haltige Prepolymere nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, dass die verwendeten Polypropylenoxidglykole eine Hydroxylfunktionalität von 1,98 bis 2,00 aufweisen.
7. Monomerenarme, lösemittelfreie NCO-haltigen Prepolymere nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass Mischungen aus Polypropylenoxidglykolen mit mittleren Molekulargewichten von 1000 und 2000 g/mol und einer Hydroxylfunktionalität von 1,98 bis 2,00 verwendet werden.
8. Verfahren zur Herstellung von lösemittelfreien, monomerenarmen NCO-haltigen Prepolymeren auf Basis von 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (IPDI) und Impact-Polyethern mit einem Gehalt an Restmonomeren von kleiner 2,00 Gew.-%, einem NCO-Gehalt von 2,0 bis 5,0 Gew.-% und einer Viskosität von 5000 bis 20000 mPas bei 23°C, dadurch gekennzeichnet, dass 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trime-

thylcyclohexylisocyanat und mindestens ein Impact-Polyether mit einer OH-Funktionalität von 1,80 bis 2,00 einem NCO/OH-Verhältnis von 2,2 bis 1,5 in Gegenwart mindestens eines Katalysators bei 20 bis 100°C miteinander umgesetzt werden.

9. Verwendung von monomerenarmen, lösemittelfreien NCO-haltigen Prepolymeren nach Anspruch 1 als Bindemittel und/oder Bindemittelkomponente in Polyurethanbeschichtungsmitteln, -klebstoffen, -dichtmassen und/oder -vergussmassen.